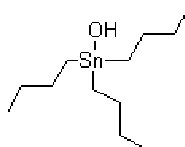


Tributylcín (TBT) a sloučeniny

$C_{12}H_{27}Sn^+$ (tributylcíničitý kation), $C_{12}H_{28}Sn$ (tributylcín-hydrid), $C_{12}H_{28}OSn$ (tributylcín-hydroxid), $C_{24}H_{54}OSn_2$

Synonyma: Alumacoat, Bioclean, FloTin, Fungitrol, TinSan, Ultrafresh, Vikol, TBT, tributyltin



Tributylcín byl na trh uveden v polovině 60. let jako fungicid. Pro své biocidní účinky se používá všude tam, kde je třeba zabránit působení biologických faktorů. Vyskytuje se tedy v nátěrech lodí, v papírnách a následně i výrobcích z papíru včetně jednorázových plen a vložek, v chladicích zařízeních a věžích atd. Jedná se také o složku přípravků na ochranu dřeva, různých moluscidů (přípravků na hubení plžů), rodenticidů (na hubení hlodavců) atd. První limity pro použití tributylcínu byly zavedeny evropskými státy v 80. letech. Mezinárodní námořní organizace (IMO) v roce 2001 schválila dohodu o zákazu jeho používání od roku 2003 a postupném vyloučení do roku 2008. V rámci Rotterdamské konvence (RC) 120 zemí souhlasí, aby použití tributylcínu bylo zakázáno. Bude uveden na seznam chemických látek v příloze k RC, PIC (www.pic.int), který obsahuje 39 nebezpečných látek (UNEP).

Tributylcín patří do skupiny chemických látek ovlivňujících endokrinní systém. Také poškozují imunitní systém. Tributyl-oxid (TBTO) poškozují reprodukční a centrální nervovou soustavu, strukturu kostí a zažívací trakt savců (www.pesticideinfo.org).

Tributylcín je látka nestabilní, za aerobních podmínek se v půdě rozkládá za 1 až 3 měsíce. Při nepřístupu kyslíku asi za 2 roky. Sloučeniny tributylcínu se do prostředí mohou uvolňovat při jejich výrobě, dopravě, distribuci a následném používání.

Standardizované metody

ISO/DIS 23161 Soil quality – Determination of selected organotin compounds – Gas chromatographic method

ISO 14507:2005 Soil quality - Pretreatment of samples for determination of organic contaminants

Mezinárodní norma specifikuje 3 metody předúpravy vzorků půd v laboratoři před vlastním stanovením organických polutantů. Jsou zde uvedeny postupy s ohledem na chemický charakter stanovovaných látek: těkavé organické látky, polotěkavé organické látky – matrice obsahuje částice větší než 2 mm pa, má heterogenní distribuci kontaminantu v matrici, stanovení stabilních organických látek, velikost půdních částic je < 2 mm a polutanty jsou homogenně rozšířeny v matrici. Organické látky, které jsou stabilní, mohou být připraveny pro analýzu podle ISO 11464.

ASTM D5369 – 93(2008)e1 ASTM D5369 – 93(2008)e1 Standard Practice for Extraction of Solid Waste Samples for Chemical Analysis Using Soxhlet Extraction

Je obecnou metodou pro extrakci organických látek z půd, sedimentů, kalů a jemnozrnných odpadů pomocí rozpouštědel. Metoda se používá pro určení celkového extrahovatelného obsahu (TSEC) – Soxhletova extrakce se uplatňuje hlavně při analýzách směsí (půdy/odpady), které vytváří emulze při přímém použití rozpouštědel. Pro organochlorové insekticidy se používá směs aceton/hexan (1:1).

Nestandardizované metody

V rámci metodik U.S. EPA není pro půdy doporučovaná normovaná metoda, informace o jednotlivých metodách používaných pro sedimenty lze najít na:

<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc116.htm#SectionNumber:2.3>

Maguire R.J., Huneault H. (1981) Determination of butyltin species in water by gas chromatography with flame photometric detection. *J. Chromatogr.*, 209: 458-462.

Maguire R.J., Tkacz R.J. (1983) Analysis of butyltin compounds by gas chromatography. Comparison of flame photometric and atomic absorption spectrophotometric detectors. *J. Chromatogr.*, 268: 99-101.

Maguire R.J., Tkacz R.J., Chau Y.K., Bemgert G.A., Wong P.T.S. (1986): Occurrence of organotin compounds in water and sediment in Canada. *Chemosphere*, 15: 253-274.

V rámci výše uvedených metodik je používána k extrakci s dichlormethanem, navážka 1 g sušiny sedimentu, následně použití GC – FPD (plamenový fotometrický detektor) nebo GC – FFA, detekční limit je 5 ng/mg sušiny.

Humphrey B., Hope D. (1987): Analysis of water, sediments and biota for organotin compounds. In: *Proceedings of the Organotin Symposium, Oceans '87 Conference, Halifax, Nova Scotia, Canada, 28 September-1 October, 1987*, New York, The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc., Vol. 4, pp. 1348-1351.

Extrakce s dichlormetan/tropolon, derivatizace s C₅H₇ MgBr: GC – MS, mez detekce 0,2 mg/kg sušiny.

Batley G.E., Hales L.S., Apte S.C., Brockbank C.I. (2001): Interlaboratory trial of tributyltin analysis in waters, sediments and biota“. Centre for Advanced Analytical Chemistry Energy Technology (CSIRO), Report No. ET/IR 407, Prepared for Environment Australia

Metoda používaná ve studii vychází z konverze TBT na těkavý butyltin hydrid nebo alkylace za vzniku alkybutyltinu. Pro alkylaci se používá Grinardovo činidlo (pentylmagnesium bromid) nebo etylace s tetraetylborátem sodným. Následuje separace hydridů nebo alkylovaného vzorku v chromatografické koloně. Detekce zahrnuje procese atomizace ve vyhřívané křemenné trubici a následně stanovení AES, ICP AES nebo GC s detektorem elektronového záchytu případně GC – MS. Největší problémy, které ovlivňují výtěžnost jsou při separaci. Rozdíly ve výsledcích 7 laboratoří zapojených do okružních rozborů sedimentu se pohybovaly v rozmezí 25 – 52 %.

Existuje certifikovaný referenční standard tripofylin, jedná se o mořský sediment (PACS – 2) National Research Council of Canada. Další standard je připravován European Commission Standard Measurement and testing Programme. Analytické metody používané v této studii vychází z následujících zdrojů:

- **de Mora, S.J. (1996): Tributyltin: a Case Study of an Environmental Contaminant**, Cambridge University Press, Cambridge.

- **Morabito R., Quevauviller P. (2002):** Performances of spectroscopic methods for tributyltin (TBT) determination in the 10 years of EU – SM&T organotin programme. *Spectroscopy Europe* 14/4, 19-23.
- **Quevauviller, P., Astruc, M., Morabito, R., Ariese, F. and Ebdon, L. (2000).** Collaborative evaluation of methods for tributyltin determinations in sediment and mussel tissue. *Trends Anal. Chem.*, 19, 180-188.
- **Zhang, S., Chau, Y.K., Li, W.C., and Chau, A.S.Y. (1991):** Evaluation of extraction techniques for butyltin compounds in sediment. *App. Organometall. Chem.*, 5, 431-434.

V současné době je v EU k dispozici referenční materiál RM 424 – TBT/ sediment z přístavu, BCR 462 – TBT a DBT příbřežní mořský sediment, BCR 646 (Phenyl and butyl tin) ve sladkovodních sedimentech. Pro analýzu TBT v sedimentech se používaly následující analytické metody: GC – QFAAs, GC – FPD, GC – MS a HPLC – ICP – MS.

GC – QFAAS: různé metody extrakce: kyselina octová nebo DDTC (diethyldithiokarbamát) v pentanu a hexanu, derivatizace s borohydridem sodným (NaBH_4) s následným kryogenním záchytem v U-trubicí s chromatografickou náplní a detekce QFAAS. Alternativně pentylace pomocí roztoku pentylmagnesium bromidu, kapilární separace (CGS) a detekce QFAAS.

GC – FPD: extrakce s NaOH v metanolu (následuje zpětná extrakce hexanem), toluenem, superkritická fluidní extrakce (CO_2 a 20 % metanolu) po adici HCl, tropolon/pentan, HBr-voda nebo HCl/methanol/tropolon. Derivatizace vznikem hydridů s použitím NaBH_4 nebo etylací s NaBEt_4 a pentylací s pentylmagnesium bromidem.

GC – MS: Extrakce s diethyleter/HCl v tropolonu, pentylace s roztokem pentylmagnesium bromidem, čištění přes silikagel, kapilární separace a MS – detekce. Druhou metodou je extrakce methanol/tropolon s přidavkem interního standardu tripropyltinu, pentylace, čištění silikagelem, kapilární separace a MS – detekce.

HPLC – ICP – MS: tato metoda byla rozvíjena v rámci projektu EU jako referenční pro stanovení TBT v sedimentech. Vychází z extrakce kyselinou octovou a zpětné extrakce do toluenu. Následuje separace pomocí HPLC a detekce ICP – MS.

Z mezilaboratorních testů lze pro analýzu sedimentu doporučit použití FPD detektoru nebo MS – detektoru, které nejsou citlivé na vliv matričního pozadí. Nejnižší výtěžnost stanovení TBT byla dosažena při použití GC – QFAAS. Stanovení ovlivňuje vyšší obsah Cr a Fe, případně aromatické složky, které snižují signál TBT.

Heroult J., Zuliani T., Bueno M., Denaix L., Lespes G. (2008): Analytical advances in butyl-, phenyl-, and octyltin speciation analysis in soil by GC-PFPD. *Talanta*, V.75, 486-493.

Článek popisuje různé metody extrakce včetně mechanického míchání (MSAE), akcelerovaného rozpouštění (ASE), mikrovlnného rozkladu (MAE) a ultrazvuku (UAE). Nejlepší reprodukovatelnost a výtěžnost byla dosažena při aplikaci MSAE. Jako nejvhodnější extrakční postup před GC – PFPD (pulzně-plamenný fotometrický detektor) analýzou byla určena etylace.

Nogueira J.M.F., Teixeira P., Florencio M.H. (2001): Optimization and validation by SPE-CGC-MSD of the analysis of tributyltin in environmental samples. *J.Microcolumn Separations*, 13, 48-53.

Extrakční trubice pro LS (solid – phase) extrakci je prekonkondicionována octanem etylnatým, kterým se odstraní nečistoty, kondicionována metanolem, vodou a 5% HCl a po extrakci TBT je znova promyta 5% HCl a vodou a octanem etylnatým. Vzorek je částečně derivatizován methylmagnesium bromidem v roztoku diethyletheru, zakoncentrován a separován pro CGC a

detektován MS – detektoru ve vybraném ionovém modu. Výťažnost metody stanovení je > 85 %.

Takeuchi M., Mizuishi K., Hobo T. (2000): Determination of organotin compounds in environmental samples. Analytical Sciences, V.16, 349-356.

Popisuje použití metody GC ve spojení s AAS, plamennou fotometrií (FPD), hmotnostní spektrometrií (MS), induktivně vázanou plazmou (ICP) a mikrovlnami indukovanou plazmou v atomovém emisním spektrometru (MIP – AES).

Rajendran Ramaswamy B., Tao H., Nakazato T., Miyazaki A. (2000): A quantitative extraction method for the determination of trace amounts of both butyl- and phenyltin compounds in sediments by gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. Analyst, V.125, 1757-1763.

Extrakce ze sedimentu mechanickým mícháním ve směsi trpolon-toluen a HCl-metanol. Po separaci úprava pH a etylace teraetylborátem sodným. Není nutné čištění extraktu vzhledem k vysoké selektivitě ICP – Ms detekce. Výťažnost 102 %.

Konieczka P., Sejerje-Olsen B., Linsinger T., Schimmel H. (2007): Determination of TBT in marine sediment using pressurised liquid extraction-gas chromatography-isotope dilution mass spectrometry (PLE-GC-IDMS) with a hexane-tropolne mixture. Analytical and Bioanalytical Chemistry, V.388, No.4, 975-978